

METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBOXYLIC ACID

Publication number: JP2003128618

Publication date: 2003-05-08

Inventor: HIRAI NARIHISA; TERADA MASAHIKO

Applicant: DAICEL CHEM

Classification:

- international: **B01J31/02; C07B61/00; C07C51/215; C07C63/26;
C07B61/00; B01J31/02; C07B61/00; C07C51/16;
C07C63/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C51/215; B01J31/02; C07C63/26**

- European:

Application number: JP20010326945 20011024

Priority number(s): JP20010326945 20011024

10/594212
(also) cited in IDS

2^o

Report a data error here

Abstract of JP2003128618

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing an aromatic carboxylic acid without a particular reactor or many production steps. **SOLUTION:** The method for producing the aromatic carboxylic acid is characterized by obtaining the corresponding aromatic carboxylic acid by oxidizing an aromatic compound having an aromatic ring linked with an alkyl group or its lower oxydized group with oxygen at 120 deg.C or more in the presence of a catalyst constituted by an imide-based compound having a substituted N-cyclic imide skeleton shown by formula (I) below (wherein, X is an oxygen atom or a hydroxyl group). A metal compound may be used as an auxiliary catalyst. The metal compound includes a cobalt compound, a manganese compound and a combination thereof.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128618

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C07C 51/215
B01J 31/02
C07C 63/26
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-326945

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

same as before

(22)Date of filing : 24.10.2001

(72)Inventor : HIRAI NARIHISA

TERADA MASAHIKO

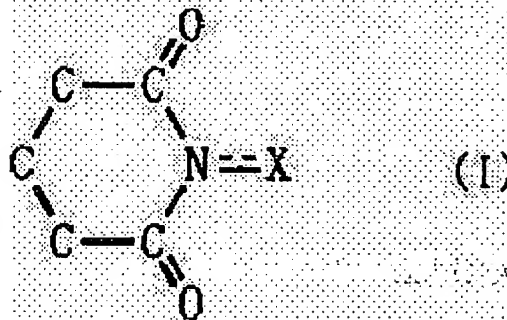
inventors

(54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing an aromatic carboxylic acid without a particular reactor or many production steps.

SOLUTION: The method for producing the aromatic carboxylic acid is characterized by obtaining the corresponding aromatic carboxylic acid by oxidizing an aromatic compound having an aromatic ring linked with an alkyl group or its lower oxydized group with oxygen at 120°C or more in the presence of a catalyst constituted by an imide-based compound having a substituted N-cyclic imide skeleton shown by formula (I) below (wherein, X is an oxygen atom or a hydroxyl group). A metal compound may be used as an auxiliary catalyst. The metal compound includes a cobalt compound, a manganese compound and a combination thereof.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of

12.06.2007

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

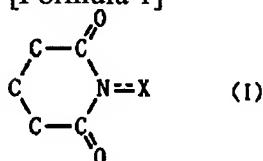
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following type (I)

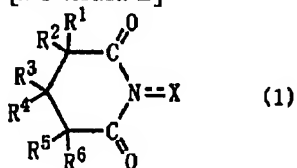
[Formula 1]



it be the manufacturing method of the aromatic carboxylic acid characterize by oxidize the aromatic compound which an alkyl group or its low hypo---ic acid-ized radical have combine with the ring by oxygen under the temperature of 120 degrees C or more under existence of the catalyst which consisted of imide system compounds which have N-permutation annular imide frame express with (X show an oxygen atom or hydroxyl among a formula), and obtain corresponding aromatic carboxylic acid.

[Claim 2] An imide system compound is the following type (1).

[Formula 2]



(X shows an oxygen atom or hydroxyl among a formula.) R1, R2, R3, R4, R5, and R6 are the same -- or -- differing -- a hydrogen atom -- A halogen atom, an alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl radical, hydroxyl, An alkoxy group, a carboxyl group, a permutation oxycarbonyl radical, an acyl group, or an acyloxy radical is shown, among R1, R2, R3, R4, R5, and R6, at least two may join together mutually and they may form the ring of a double bond, aromaticity, or non-aromatic compound nature. To the ring of the double bond, the aromaticity, or non-aromatic compound nature in which at least two joined together mutually and they were formed among said R1, R2, R3, R4, R5 and R6, or R1, R2, R3, R4, R5 and R6 N-permutation annular imide radical shown in the above-mentioned formula (1) -- further 1 -- or two or more pieces are formed -- having -- **** -- the manufacturing method of the aromatic carboxylic acid according to claim 1 which is the compound expressed.

[Claim 3] The manufacturing method of aromatic carboxylic acid according to claim 1 using metallic compounds as a co-catalyst.

[Claim 4] The manufacturing method of the aromatic carboxylic acid according to claim 3 whose metallic compounds are a cobalt compound and/or a manganese compound.

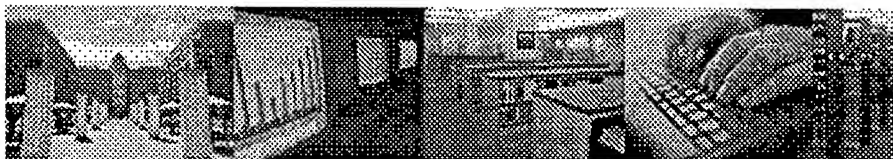
[Translation done.]

Family list1 family member for: **JP2003128618**

Derived from 1 application

[Back to JP20031](#)**1 METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBOXYLIC ACID****Inventor:** HIRAI NARIHISA; TERADA MASAHIKO **Applicant:** DAICEL CHEM**EC:** **IPC:** B01J31/02; C07B61/00; C07C51/215 (+11)**Publication info:** **JP2003128618 A** - 2003-05-08

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide


[Home](#) | [Index](#) | [Resources](#) | [Contacts](#) | [Internet](#) | [Search](#)

[Home](#) > [Translations Branch](#) >

Translation Request Confirmation

SERVICES

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Database Search | submit |
| PLUS Search | submit |
| Book/Article Delivery | submit |
| Book/Journal Purchase | submit |
| Foreign Patents | submit |
| Virtual EIC | |
| Translation | submit |
| SIRA Automation Training | |
| STIC Demos & Events | |

RESOURCES

| |
|------------------------------------|
| STIC Online Catalog |
| New Resources |
| Databases |
| EEDD |
| E-Books search |
| E-Journals search |
| Legal Tools |
| Nanotechnology |
| Reference Tools |
| Search Templates |
| Traditional Knowledge and Medicine |

STIC

| |
|---------------------------------------|
| About Us |
| FAQ |
| Locations & Hours |
| News |
| Site Map |
| Staff |

Search STIC Site

Thank you, MARIALOUISA LAO. Your request (shown below) successfully sent to the STIC Translations Branch staff and generated confirmation email was also sent to your own email MARIALOUISA.LAO@USPTO.GOV.

Your name: MARIALOUISA LAO
 Email address: MARIALOUISA.LAO@USPTO.GOV
 U.S. Serial Number: 10/594212
 Phone Number: (571)272-9930
 Office Location: REM 05C25
 Art Unit: GROUP ART UNIT 1621
 Is this for the Board of Patent Appeals? No
 Date of Request: 7/10/07
 Date Needed By: 7/19/07

Document Identification

1. Patent
 Document No.: JP2003-128618
 Document KIND Code: A
 Country Code: JP
 Publication Date: 5/8/2003
 Language: Japanese
 First Inventor Name: Hirai Narihisa

Will you accept an English Language Equivalent? (No)
 For Japanese Patents, will you accept a Machine Translation? (Yes)

Additional Comments:

Title: Method for producing Aromatic Carboxylic Acid

Click here to [Make Another Request](#).

Submit questions, comments and suggestions to [Arti Shah](#)

To report technical pro

Please obey USPTO "Rules of the Road ([PDF Doc](#))" when using Internet resources.

If you cannot access a file because of a missing or non-working plugin, please contact the Help Desk at 2-9000 for installation assistance.

[Intranet Home](#) | [Index](#) | [Resources](#) | [Contacts](#) | [Internet](#) | [Search](#) | [Firewall](#) | [Web Services](#)

Last modified 07/10/2007 12:48:27

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128618

(P2003-128618A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマート*(参考) |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------|
| C 0 7 C 51/215 | | C 0 7 C 51/215 | 4 G 0 6 9 |
| B 0 1 J 31/02 | 1 0 2 | B 0 1 J 31/02 | 1 0 2 Z 4 H 0 0 6 |
| C 0 7 C 63/26 | | C 0 7 C 63/26 | D 4 H 0 3 9 |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-326945(P2001-326945)

(22) 出願日 平成13年10月24日(2001.10.24)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 平井 成尚

兵庫県姫路市網干区高田720

(72) 発明者 寺田 正彦

兵庫県姫路市勝原区宮田680

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

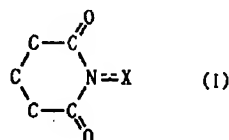
(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸の製造法

(57) 【要約】

【課題】 特殊な反応設備を必要とすることなく、また多工程を経ることなく、効率よく芳香族カルボン酸を製造できる方法を提供する。

【解決手段】 本発明の芳香族カルボン酸の製造法は、下記式 (I)

【化1】



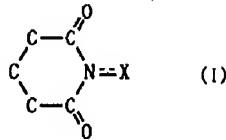
(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒の存在下、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を120℃以上の温度下、酸素により酸化して、対応する芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする。金属化合物を助触媒として用いてもよい。金属化合物として、コバルト化合物、マンガン化合物、これらの組み合わせ等が挙げられ

る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

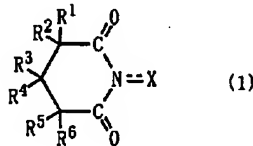
【化1】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒の存在下、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を120℃以上の温度下、酸素により酸化して、対応する芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項2】 イミド系化合物が、下記式(1)

【化2】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なつて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、又はR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい)で表される化合物である請求項1記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項3】 金属化合物を助触媒として用いる請求項1記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項4】 金属化合物がコバルト化合物及び/又はマンガン化合物である請求項3記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミドやポリエステル原料、精密化学品の中間原料等として有用な芳香族カルボン酸の製造法に関し、より詳細には、芳香環にアルキル基等を有する芳香族化合物を触媒の存在下で酸素により酸化して対応する芳香族カルボン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族カルボン酸の製造法として、キシレン等の芳香環にアルキル基を有する芳香族化合物を、有機酸中、Co-Mn-Br系触媒の存在下で、分子状酸素により酸化する方法が知られている。しかし、この方法では腐食性の強い臭素を用いるため、特殊な材質の製造設備を使用する必要がある。

【0003】上記の方法において臭素を用いず、アセトアルデヒドの存在下で、芳香環にアルキル基を有する芳香族化合物を酸素により酸化して対応する芳香族カルボン酸を得る方法も知られている。しかし、この方法では多量の酢酸が副生するというデメリットがある。

【0004】p-キシレンを出発原料とし、p-トルイル酸、p-トルイル酸メチル及びテレフタル酸モノメチルを経由してテレフタル酸ジメチルエステルを製造する方法(Witten法)が知られている。しかし、この方法は工程が長く、しかもp-トルイル酸の酸化工程では反応に長時間を要するため、効率的な製造法とは言い難い。

【0005】特開平8-38909号公報及び特開平9-327626号公報には、分子状酸素により基質を酸化するための触媒として、特定構造を有するイミド化合物、又は前記イミド化合物と遷移金属化合物などと構成された酸化触媒が提案されている。この触媒によれば、芳香環に結合しているアルキル基を温和な条件下で酸化することができる。しかし、触媒活性や触媒の安定性等の点で必ずしも満足できるものではない。また、芳香環にカルボキシ基に変換可能な基(アルキル基やその低次酸化基)が複数個結合している場合には、その複数個の基を効率よく酸化して芳香族ポリカルボン酸を生成させることも比較的困難である。

【0006】

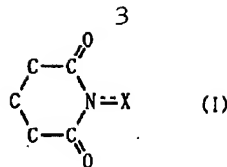
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特殊な反応設備を必要とすることなく、また多工程を経ることなく、効率よく芳香族カルボン酸を製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、触媒の活性を長期間維持できる芳香族カルボン酸の製造法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、芳香族ポリカルボン酸を効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定のイミド系化合物触媒の存在下で、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を酸素と反応させると、前記アルキル基又はその低次酸化基が酸化された対応する芳香族カルボン酸が収率よく生成することを見出し、本発明を完成した。

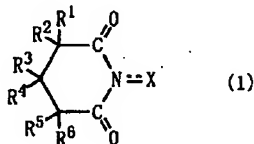
【0008】すなわち、本発明は、下記式(1)

【化3】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒の存在下、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を120℃以上の温度下、酸素により酸化して、対応する芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造法を提供する。

【0009】前記イミド系化合物には、下記式(1)【化4】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、又はR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい)で表される化合物が含まれる。

【0010】上記方法においては、金属化合物を助触媒として用いてもよい。金属化合物として、例えば、コバルト化合物、マンガン化合物、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0011】

【発明の実施の形態】【イミド系化合物】本発明では、触媒として、前記式(1)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物を用いる。式(1)において、窒素原子とXとの結合は単結合又は二重結合である。このイミド系化合物は、分子中に、式(1)で表されるN-置換環状イミド骨格を複数個有していてもよい。

【0012】前記イミド系化合物の代表的な例として、前記式(1)で表されるイミド化合物が挙げられる。このイミド化合物において、置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例え

ば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数1~30程度(特に、炭素数1~20程度)の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。

【0013】アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、オクタデシルオキシ基などの炭素数1~30程度(特に、炭素数1~20程度)のアルコキシ基が含まれる。

【0014】置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプタシルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル基などのC₁₋₃₀アルコキシカルボニル基(特に、C₁₋₂₀アルコキシカルボニル基)；シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基(特に、3~20員シクロアルキルオキシカルボニル基)；フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基(特に、C₆₋₂₀アリールオキシカルボニル基)；ベンジルオキシカルボニル基などのアラルキルオキシカルボニル基(特に、C₇₋₂₁アラルキルオキシカルボニル基)などが挙げられる。

【0015】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ヒバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などのC₁₋₃₀脂肪族アシル基(特に、C₁₋₂₀脂肪族アシル基)等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基などが例示できる。

【0016】アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、バレリルオキシ、ヒバロイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、デカノイルオキシ、ラウロイルオキシ、ミリストイルオキシ、パルミトイルオキシ、ステアロイルオキシ基などのC₁₋₃₀脂肪族アシルオキシ基(特に、C₁₋₂₀脂肪族アシル

オキシ基)等の脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基;アセトアセチルオキシ基;シクロペンタンカルボニルオキシ、シクロヘキサンカルボニルオキシ基などのシクロアルカンカルボニルオキシ基等の脂環式アシルオキシ基;ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ基などの芳香族アシルオキシ基などが例示できる。

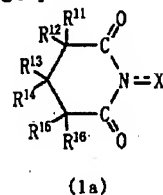
【0017】前記置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なっているもよい。また、前記式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0018】前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、又は R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、又は R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示される6員のN-置換環状イミド基に対応する5員のN-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

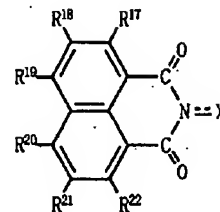
【0019】好ましいイミド系化合物には、下記式で表

される化合物が含まれる。

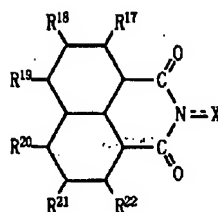
【化5】



(1a)



(1b)



(1c)

(式中、 R^{11} ~ R^{16} は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示す。 R^{17} ~ R^{22} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 R^{17} ~ R^{22} は、隣接する基同士が結合して、式(1b)又は(1c)中に示される6員のN-置換環状イミド骨格、又は対応する5員のN-置換環状イミド骨格を形成していてもよい。 X は前記に同じ)

【0020】置換基 R^{11} ~ R^{16} におけるハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基としては、前記 R^1 ~ R^6 における対応する基と同様のものが例示される。

【0021】置換基 R^{17} ~ R^{22} において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1~6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1~4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基、置換オキシカルボニル基には、前記と同様の置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など)が含まれる。また、アシル基としては前記と同様のアシル基(脂肪族飽

和又は不飽和アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基等)などが例示され、アシルオキシ基としては前記と同様のアシルオキシ基(脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基、アセトアセチルオキシ基、脂環式アシルオキシ基、芳香族アシルオキシ基等)などが例示される。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 R^{17} ~ R^{22} は、通常、水素原子、炭素数1~4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0022】好ましいイミド系化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシグルタルイミド、N-ヒドロキシ- α 、 α -ジメチルグルタルイミド、N-ヒドロキシ- β 、 β -ジメチルグルタルイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-デカリンジカルボン酸イミド、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-デカリントトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド(N-ヒドロキシナフタル酸イミド)、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなどが挙げられる。

【0023】前記イミド系化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により得ることができる。

【0024】特に好ましいイミド系化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシグルタルイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなど)などである。

【0025】式(I)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物は、反応において単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。前記イミド系化合物は反応系内で生成させてもよい。前記イミド系化合物は担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。前記イミド系化合物の担体への担持量は、担体100重量部に対して、例えば0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

【0026】前記イミド系化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、反応成分(基質; 芳香族化合物)1モルに対して0.0000001~1モル、好ましくは0.000001~0.5モル、さらに好ましくは0.00001~0.4モル程度である。

【0027】【助触媒】本発明では、前記イミド系化合物触媒とともに助触媒を用いることもできる。助触媒として金属化合物が挙げられる。前記イミド系化合物触媒

と金属化合物とを併用することにより反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【0028】金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されないが、周期表2~15族の金属元素を用いる場合が多い。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3~12族元素)が含まれる。なかでも、Mn、Co、Zr、Ce、Fe、V、Moなどが好ましく、特に、Mn、Coが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば0~6価程度である。

【0029】金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、イソポリ酸の塩、ヘテロポリ酸の塩などの無機化合物; 有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH(ヒドロキソ)、アルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル(アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、 H_2O (アコ)、ホスフィン(トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど)のリン化合物、 NH_3 (アンミン)、NO、 NO_2 (ニトロ)、 NO_3 (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

【0030】金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物; 酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩; コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウム

などの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジウムアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト又はバナジウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、コバルト化合物とマンガン化合物とを組み合わせると反応速度が著しく向上することが多い。また、価数の異なる複数の金属化合物（例えば、2価の金属化合物と3価の金属化合物）を組み合わせて用いるのも好ましい。

【0031】金属化合物の使用量は、例えば、前記イミド化合物1モルに対して、0.001～10モル、好ましくは0.005～3モル程度である。また、金属化合物の使用量は、反応成分（基質）1モルに対して、例えば0.0000001～0.1モル、好ましくは0.001～0.05モル程度である。

【0032】本発明では、また、助触媒として、少なくとも1つの有機基が結合した周期表15族又は16族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩を用いることもできる。助触媒として前記有機塩を用いることにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【0033】前記有機塩において、周期表15族元素には、N、P、As、Sb、Biが含まれる。周期表16族元素には、O、S、Se、Teなどが含まれる。好ましい元素としては、N、P、As、Sb、Sが挙げられ、特に、N、P、Sなどが好ましい。

【0034】前記元素の原子に結合する有機基には、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換オキシ基などが含まれる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ノニルなどの炭素数1～30程度（好ましくは炭素数1～20程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数3～8程度の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチルなどの炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環基などが例示できる。好ましい炭化水素基には、炭素数1～30程度のアルキル基、炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基（特に、フェニル基又はナフ

チル基）などが含まれる。前記置換オキシ基には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基などが含まれる。

【0035】前記有機塩の代表的な例として、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機スルホニウム塩などの有機オニウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリエチルフェニルアンモニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）アンモニウムクロリド、ジ（オクタデシル）ジメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウムクロリド、及び対応する第4級アンモニウムブロミドなどの、窒素原子に4つの炭化水素基が結合した第4級アンモニウム塩；ジメチルピペリジニウムクロリド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、メチルキノリニウムクロリドなどの環状第4級アンモニウム塩などが挙げられる。また、有機ホスホニウム塩の具体例としては、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）ホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリドなどの第4級ホスホニウムクロリド、及び対応する第4級ホスホニウムブロミドなどの、リン原子に4つの炭化水素基が結合した第4級ホスホニウム塩などが挙げられる。有機スルホニウム塩の具体例としては、ドリエチルスルホニウムイオジド、エチルジフェニルスルホニウムイオジドなどの、イオウ原子に3つの炭化水素基が結合したスルホニウム塩などが挙げられる。

【0036】また、前記有機塩には、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩（例えば、C₆₋₁₈アルキルスルホン酸塩）；ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩（例えば、C₆₋₁₈アルキル-アリールスルホン酸塩）；スルホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）；ホスホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）なども含まれる。

【0037】有機塩の使用量は、例えば、前記イミド系化合物1モルに対して、0.001～0.1モル程度、好ましくは0.005～0.08モル程度である。

【0038】本発明では、また、助触媒として、強酸（例えば、pKa2（25℃）以下の化合物）を使用することもできる。好ましい強酸には、例えば、ハロゲン化水素、ハロゲン化水素酸、硫酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。強酸の使用量は、前記イミド系化合物1モルに対して、例えば0.001～3モル程度である。

【0039】本発明では、さらに、助触媒として、電子

吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物を用いることもできる。電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物の代表的な例として、ヘキサフルオロアセトン、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロフェニルケトン、ペンタフルオロフェニルケトン、安息香酸などが挙げられる。この化合物の使用量は、反応成分（基質）1モルに対して、例えば0.0001～3モル程度である。

【0040】また、本発明では、系内に、ラジカル発生剤やラジカル反応促進剤を存在させてもよい。このような成分として、例えば、ハロゲン（塩素、臭素など）、過酸（過酢酸、*m*-クロロ過安息香酸など）、過酸化物（過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド（TBHP）等のヒドロペルオキシドなど）、硝酸又は亜硝酸若しくはそれらの塩、二酸化窒素、ベンズアルデヒド等のアルデヒド（目的化合物である芳香族カルボン酸又は芳香族カルボン酸無水物に対応するアルデヒドなど）などが挙げられる。これらの成分を系内に存在させると、反応が促進される場合がある。前記成分の使用量は、前記イミド系化合物1モルに対して、例えば0.001～3モル程度である。

【0041】〔芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物〕本発明では、反応成分（基質）として、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を用いる。芳香環に結合しているアルキル基又はその低次酸化基の数は、合計で1～6個（好ましくは1～4個）程度である。該芳香族化合物は単独で又は2種以上の混合物で用いられる。

【0042】前記芳香環には、ベンゼン環、ナフタレン環、アセナフチレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピレン環などの芳香族炭素環；フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、ビリジン環、4-オキソ-1,4-ジヒドロビリジン環、2-オキソ-1,2-ジヒドロビリジン環、ビリダジン環、ビリミジン環、ピラジン環、キノリン環、4-オキソ-4H-ピラン環、2-オキソ-2H-ピラン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾトリアゾール環、キナゾリン環、フタラジン環、1,8-ナフチリジン環、アクリジン環、フェナジン環、クロモン環などの酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を1～3程度有する芳香族性複素環などが挙げられる。これらの芳香族性環は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基（例えば、カルボキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換アミノ基、ニトロ基など）を有していてもよく、また、芳香族性環又は非芳香族性環が縮合していてもよい。

【0043】前記芳香環に結合したアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル基などの第1級又は第2級アルキル基が挙げられる。これらの中でも、 C_{1-4} アルキル基、特にメチル基、エチル基、イソプロピル基などの C_{1-3} アルキル基が好ましい。

【0044】前記アルキル基の低次酸化基とは、1位の炭素原子がカルボキシ基又はその等価体には酸化されていない低次の酸化基を意味し、例えば、ヒドロキシアルキル基、ホルミル基、ホルミルアルキル基、オキソ基を有するアルキル基などが含まれる。

【0045】前記ヒドロキシアルキル基として、例えば、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。ホルミルアルキル基として、例えば、ホルミルメチル、1-ホルミルエチル、2-ホルミルエチル、1-ホルミルプロピル基などが挙げられる。オキソ基を有するアルキル基として、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル基などの脂肪族アシル基等が挙げられる。これらの中でも、 C_{1-4} アルキル基（特に、 C_{1-3} アルキル基）に対応する低次酸化基が好ましい。

【0046】前記アルキル基やその低次酸化基は、反応を阻害しない範囲で各種の置換基を有していてもよい。

【0047】芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物の代表的な例として、例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン（クメン）、*n*-プロピルベンゼン、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-トルイル酸（2-メチル安息香酸）、*m*-トルイル酸（3-メチル安息香酸）、*p*-トルイル酸（4-メチル安息香酸）、4-クロロ-1-メチルベンゼン、2-メトキシ-1-メチルベンゼン、3-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-エトキシ-1-メチルベンゼン、4-イソプロポキシ-1-メチルベンゼン、2-アセトキシ-1-メチルベンゼン、3-アセトキシ-1-メチルベンゼン、4-アセトキシ-1-メチルベンゼン、4-プロピオニルオキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシカルボニル-1-メチルベンゼン、4-エトキシカルボニル-1-メチルベンゼン、4-アミノ-1-メチルベンゼン、4-ジメチルアミノ-1-メチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、メチルアントラセン、ベンジルアルコール、1-ヒドロキシエチルベンゼン、ベンズアルデヒド、アセトフェノン、プロピオフェノン、*o*-カルボキシベンズアルデヒド、*m*-カルボキシベンズアルデヒド、*p*-

カルボキシベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンジルアルコール、*m*-ヒドロキシベンジルアルコール、*p*-ヒドロキシベンジルアルコール、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2-メチルピリジン (α -ピコリン)、3-メチルピリジン (β -ピコリン)、4-メチルピリジン (γ -ピコリン)、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、3-イソプロピルピリジン、4-メチルインドール、5-メチルインドール、7-メチルインドール、2-メチルキノリン、3-メチル-4-ピロン、*N*-置換又は無置換-3-メチル-4-ピリドン、2-クロロ-4-メチルピリジンなどの芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が1個結合している化合物；*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1-エチル-4-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、キシレノール（例えば、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールなど）、チモール（6-イソプロピル-*m*-クレゾール）、メチルベンズアルデヒド（トルアルデヒド）、ジメチル安息香酸（例えば、2, 3-ジメチル安息香酸、2, 4-ジメチル安息香酸、3, 5-ジメチル安息香酸など）、4, 5-ジメチルフタル酸、4, 6-ジメチルイソフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 2-ジメチルベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラブロモ-1, 2-ジメチルベンゼン、2, 3-ジメチルニトロベンゼン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、2, 3-ジメチルピリジン（2, 3-ールチジン）、2, 4-ジメチルピリジン（2, 4-ールチジン）、2, 5-ジメチルピリジン（2, 5-ールチジン）、3, 5-ジメチルピリジン（3, 5-ールチジン）、2, 6-ジメチルピリジン（2, 6-ールチジン）、2-エチル-4-メチルピリジン、3, 5-ジメチル-4-ピロン、*N*-置換又は無置換-3, 5-ジメチル-4-ピリドンなどの芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が2個結合している化合物；1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン（アソイドクメン）、1, 3, 5-トリメチルベンゼン（メシチレン）、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン（デュレン）、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルベンゼン、ジメチルベンジルアルコール、ジメチルベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリメチル安息香酸、トリメチルアントラセン、2, 3, 4-トリメチルピリジン、2, 3, 5-トリメチルピリジン、2, 3, 6-トリメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなどの芳香

環にアルキル基又はその低次酸化基が3個以上結合している化合物が挙げられる。

【0048】本発明の製造法によれば、芳香環に結合しているアルキル基又はその低次酸化基が効率よく酸化されてカルボキシル基に変換され、対応する芳香族カルボン酸（モノカルボン酸又はポリカルボン酸）が生成する。例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ベンズアルデヒド、これらの混合物からは安息香酸；*p*-キシレン、*p*-イソプロピルトルエン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、*p*-トルアルデヒド、*p*-トルイル酸、*p*-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはテレフタル酸；*m*-キシレン、*m*-トルアルデヒド、*m*-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはイソフタル酸；アソイドクメン、ジメチルベンズアルデヒド、ジメチル安息香酸、これらの混合物からはトリメリット酸；デュレン、トリメチルベンズアルデヒド、トリメチル安息香酸、これらの混合物からはピロメリット酸；3-メチルキノリン等からは3-キノリンカルボン酸がそれぞれ収率よく得られる。*B*-ピコリンからはニコチン酸が得られる。

【0049】本発明は、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基を複数個有する場合でも、それらの置換基を効率よく酸化するので、芳香族ポリカルボン酸の製造に有利である。

【0050】〔酸素〕酸素としては、分子状酸素及び発生期の酸素の何れを使用してもよい。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気、希釈空気を使用してもよい。酸素は系内で発生させてもよい。酸素の使用量は、基質の種類によっても異なるが、通常、基質1モルに対して0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多い。

【0051】〔反応〕反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；*m*-ブタノール、*m*-アミルアルコールなどのアルコール類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ヘキサ酸などの有機酸；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類などが例示でき、これらの溶媒は混合して使用してもよい。上記の溶媒の中でも、有機酸等のプロトン性有機溶媒及びニトリル類などが好ましい。特に好ましい溶媒は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸などの低級脂肪酸である。なお、反応生成物である芳香族カルボン酸も反応溶媒として機能する。

【0052】本発明の方法では、反応を120℃以上

(例えば120~220℃程度)の温度で行う。反応温度が120℃未満の場合には、反応速度が著しく遅く、芳香族カルボン酸を効率よく製造することができない。反応温度は、好ましくは140℃以上(例えば140~210℃程度)である。

【0053】反応圧力は、常圧、加圧下の何れであつてもよい。反応圧力は、例えば、常圧(0.1MPa)~10MPa程度、好ましくは1MPa~8MPa程度であるが、それ以上であつてもよい。反応は、酸素の存在下又は酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式等の慣用の方法により行うことができる。

【0054】反応終了後、反応生成物は、例えば、逕過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0055】本発明の製造方法で得られた芳香族カルボン酸は、ポリアミド(ナイロン)やポリエステル原料、精密化学品の中間原料などとして利用できる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、腐食性の強い試剤を用いる必要がないので、特殊な反応設備を使用することなく、効率よく芳香族カルボン酸を製造できる。本発明は、特に、芳香族ポリカルボン酸の製造に有利である。また、イミド系化合物触媒の活性を長期間維持しつつ芳香族カルボン酸を製造することができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0058】実施例1

攪拌機を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-キシレン12.00g、酢酸107.03g、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド(N-ヒドロキシナフタル酸イミド)0.962g(p-キシレンに対して2モル%)、酢酸コバルト4水和物0.112g、酢酸マンガン4水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素3MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、4時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけ、急冷した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-キシレンの転化率は100%であり、テレフタル酸が83%の収率で生成していた。

【0059】実施例2

攪拌機を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-キシレン12.00g、酢酸107.03g、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド0.241g(p-キシレンに対して0.5モル%)、酢酸コバルト4水和物0.112g、酢酸マンガン4水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内

を酸素2MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、1時間攪拌した。オートクレーブを冷水につけ、急冷した。さらに、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドを0.241g加え、酸素2MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、1時間攪拌した。オートクレーブを冷水につけ、急冷した。同様の操作(触媒の添加と反応)をさらに2回繰り返した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-キシレンの転化率は100%であり、テレフタル酸が88%の収率で生成していた。

【0060】実施例3

攪拌機を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-トルイル酸15.36g、酢酸104.0g、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド0.239g(p-トルイル酸に対して1モル%)、酢酸コバルト4水和物0.112g、酢酸マンガン4水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素2MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、1時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけ、急冷した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は81%であり、テレフタル酸が77%の収率で生成していた。

【0061】実施例4

反応温度を170℃とした以外は実施例3と同様の操作を行った。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は82%であり、テレフタル酸が78%の収率で生成していた。

【0062】実施例5

N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドの代わりに、N,N'-ジヒドロキシ-1,8;4,5-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを0.168g(p-トルイル酸に対して0.5モル%)用いた以外は実施例4と同様の操作を行った。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は86%であり、テレフタル酸が83%の収率で生成していた。

【0063】実施例6

反応温度を190℃とした以外は実施例5と同様の操作を行った。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は84%であり、テレフタル酸が80%の収率で生成していた。

【0064】実施例7

攪拌機、冷却管、マスフロー、圧力調節器を備え付けた1Lのチタン製オートクレーブに、β-ピコリン80.00g、酢酸311.3g、N-ヒドロキシ-1,8-

ナフタレンジカルボン酸イミド5.496g (β -ピコリンに対して3モル%)、酢酸コバルト4水和物1.070g、酢酸マンガン4水和物1.053gを仕込んだ。空気を流通しながら、1MPa (ゲージ圧)、温度

140℃の条件で、反応を3時間行った。反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、 β -ピコリンの転化率は51%であり、ニコチン酸が45%の収率で生成していた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA21A BA21B
BC62A BC62B BC67A BC67B
BE08B BE13A BE13B BE33A
BE38A BE38B CB07 DA02
FA01 FB04
4H006 AA02 AC46 BA16 BA20 BA32
BA51 BE30 BJ50
4H039 CA65 CC30

Japanese (PDF)

File Wrapper Information

ULL CONTENTS CLAIM + DETAILED DESCRIPTION
ECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
VENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS
XAMPLE

[Translation done.]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

Untranslatable words are replaced with asterisks (****).

Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 04:44:17 JST 07/11/2007

Dictionary: Last updated 05/18/2007 / Priority: 1. Biotechnology / 2.

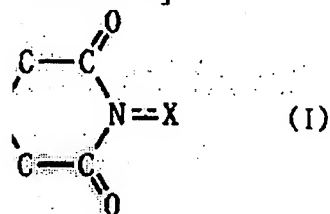
Chemistry / 3. JIS (Japan Industrial Standards) term

ULL CONTENTS

Claim(s)]

Claim 1] The following type (I)

Formula 1].



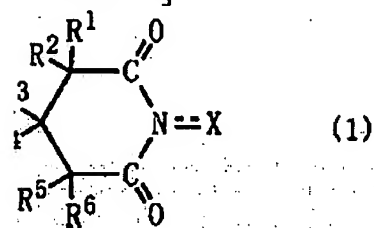
In the existence of the catalyst which consisted of imide system compounds which have N-substitution annular imide name expressed with (X show an oxygen atom or hydroxyl

[Translation done.]

among a formula), The manufacturing method of the aromatic carboxylic acid which oxidizes the aromatic compound which an alkyl group or its low following oxidized group has combined with the ring by oxygen under the temperature of 120 degrees C or more, and is characterized by obtaining corresponding aromatic carboxylic acid.

[Claim 2] An imide system compound is the following type (1).

[Formula 2]



X show an oxygen atom or hydroxyl among a formula.) R1, R2, R3, R4, R5, and R6 are the same or different, and A hydrogen atom, A halogen atom, an alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl group, hydroxyl, An alkoxy group, a carboxyl group, a substitution oxycarbonyl group, an acyl group, or an acyloxy group is shown, among R1, R2, R3, R4, R5, and R6, at least two may combine with each other, and they may form the ring of a double bond, aromaticity, or non-aromatic compound nature. [the ring of the double bond, aromaticity, or non-aromatic compound nature in which at least two combined with each other, and they were formed among said R1, R2, R3, R4, R5, R6 or R1, R2, R3, R4, R5 and R6] N-substitution annular imide compound shown in the above-mentioned formula (1) -- further 1 -- or two or more pieces are formed -- **** -- the

manufacturing method of the aromatic carboxylic acid according to claim 1 which is the compound expressed.

[Claim 3] The manufacturing method of aromatic carboxylic acid according to claim 1 using metallic compounds as a catalyst.

[Claim 4] The manufacturing method of the aromatic carboxylic acid according to claim 3 whose metallic compounds are a cobalt compound and/or a manganese compound.

Detailed Description of the Invention]

0001]

Field of the Invention] This invention relates to the method of manufacturing the aromatic carboxylic acid which oxidizes to a ring by oxygen and is equivalent to it under existence of a catalyst in detail in the aromatic compound which has an alkyl group etc., about the manufacturing method of aromatic carboxylic acid useful as the raw material of polyamide or polyester, an intermediate material of a fine chemical, etc.

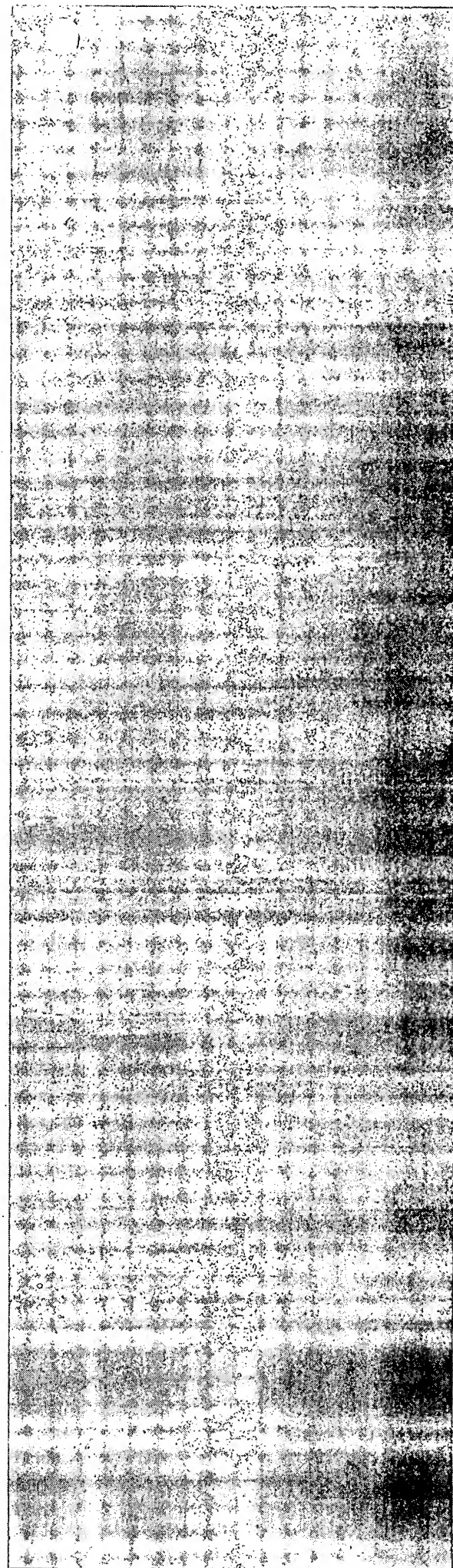
0002]

Description of the Prior Art] As a manufacturing method of aromatic carboxylic acid, the method of oxidizing by molecular oxygen is known under existence of a Co-Mn-Br system catalyst among the organic acid in the aromatic compound which has an alkyl group in rings, such as xylene. However, by this method, in order to use strong corrosive bromine, it is necessary to use the manufacturing facility of the special quality of the material.

0003] In the above-mentioned method, the method of obtaining the aromatic carboxylic acid which oxidizes to a ring by oxygen and is equivalent to it under existence of acetaldehyde in the aromatic compound which has an alkyl group is also known not using bromine. However, by this method, there is a demerit that a lot of acetic acid carries out drawback.

0004] Para xylene is used as a starting material and the method (the Witten method) of manufacturing terephthalic acid dimethyl ester via para toluylic acid, para-toluylic-acid methyl, and terephthalic acid monomethyl is known. However, this method has a long process, and moreover, in order for a reaction to take a long time, it is hard to call it an efficient manufacturing method at the oxidization process of para toluylic acid.

0005] The oxidation catalyst which consisted of an imide compound which has specified structure or said imide compound, a transition metal compound, etc. as a catalyst for oxidizing a substrate by molecular oxygen is proposed by JP,H8-38909,A and JP,H9-327626,A. According to this catalyst, the alkyl group combined with the ring can be oxidized under mild conditions. However, it cannot necessarily be satisfied in respect of catalytic activity, the stability of a catalyst, etc. Moreover, when two or more groups (an alkyl group and its low following oxidized



roup) convertible into a carboxy group have combined with the ring, it is comparatively difficult to oxidize two or more of the groups efficiently, and to also make aromatic polycarboxylic acids generate.

0006]

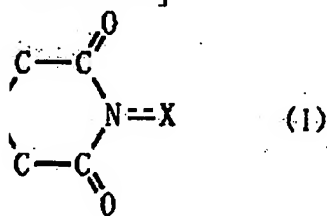
Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the method that aromatic carboxylic acid can be manufactured efficiently, without without it needs special reaction equipment, and] passing through many processes. Other purposes of this invention are to offer the manufacturing method of the aromatic carboxylic acid which can maintain the activity of a catalyst for a long period of time. The purpose of further others of this invention is to offer the method that aromatic polycarboxylic acids can be manufactured efficiently.

0007]

Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, under existence of a specific imide system compound catalyst When the aromatic compound which an alkyl group or its low following oxidized group has combined was made to react to a ring with oxygen, the corresponding aromatic carboxylic acid with which said alkyl group or its low following oxidized group oxidized found out generating with a sufficient yield, and completed this invention.

0008] That is, this invention is the following type (I).

Formula 3]

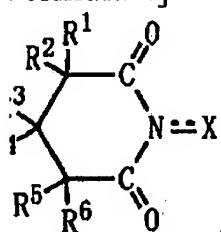


Under existence of the catalyst which consisted of imide system compounds which have N-substitution annular imide name expressed with (X show an oxygen atom or hydroxyl among a formula), The aromatic compound which an alkyl group or its low following oxidized group has combined with the ring is oxidized by oxygen under the temperature of 20 degrees C or more, and the manufacturing method of the aromatic carboxylic acid characterized by obtaining corresponding aromatic carboxylic acid is offered.

0009] In said imide system compound, it is the following

ype (1).

Formula 4]



(1)

X show an oxygen atom or hydroxyl among a formula.) R1, 2, R3, R4, R5, and R6 are the same or different, and A ydrogen atom, A halogen atom, an alkyl group, an aryl roup, a cycloalkyl machine, hydroxyl, An alkoxy group, a arboxyl group, a substitution oxycarbonyl machine, an acyl roup, or an acyloxy group is shown, among R1, R2, R3, 4, R5, and R6, at least two may combine with each other, nd they may form the ring of a double bond, aromaticity, or on-aromatic compound nature. [the ring of the double ond, aromaticity, or non-aromatic compound nature in hich at least two combined with each other, and they were ormed among said R1, R2, R3, R4, R5, R6 or R1, R2 R3, 4, R5 and R6] N-substitution annular imide machine own in the above-mentioned formula (1) -- further 1 -- or two or more pieces are formed -- **** -- the compound xpressed is contained.

010] In the above-mentioned method, you may use etallic compounds as a co catalyst. As metallic ompounds, a cobalt compound, manganese compounds, uch combination, etc. are mentioned, for example.

011] Embodiment of the Invention] [Imide system compound] In is invention, the imide system compound which has as a atalyst N-substitution annular imide frame expressed with aid formula (I) is used. In a formula (I), the combination ith a nitrogen atom and X is single bond or a double bond. his imide system compound may have two or more N-ubstitution annular imide frames expressed with a formula) in a molecule.

012] As a typical example of said imide system ompound, the imide compound expressed with said ormula (1) is mentioned. In this imide compound, iodine, romine, chlorine, and a fluoride atom are contained in a alogen atom among a substituent R1, R2, R3, R4, R5, and 6. In an alkyl group, for example Methyl, ethyl, propyl, ropenyl, The shape of a with a carbon number of about

especially about one to 20 carbon. (number) one to 30 straight chain or branched-chain alkyl group of butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, hexyl, DESHIRU, dodecyl, tetradecyl, a hexadecyl machine, etc. is contained.

[013] A phenyl, a naphthyl group, etc. are contained in an aryl group, and cyclopentyl, a cyclohexyl machine, etc. are contained in a cycloalkyl machine. In an alkoxy group, for example Methoxy and ethoxy ** isopropoxy, A with a carbon number of about (especially about one to 20 carbon number) one to 30 of butoxy one, t-butoxy, hexyloxy one, octyloxy, decyloxy one, dodecyloxy, tetra-decyloxy, an octadecyloxy machine, etc. alkoxy group is contained.

[014] In a substitution oxycarbonyl machine, for example methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, t-butoxycarbonyl, Hexyloxy carbonyl, octyloxy carbonyl, Decyloxy carbonyl, dodecyloxy carbonyl, tetradecyl oxycarbonyl, C1-30 alkoxy carbonyl groups, such as hexadecyloxycarbonyl and an octadecyl oxycarbonyl machine (especially) C1-20 alkoxy carbonyl group; Cyclopentyl oxycarbonyl, Cycloalkyl oxycarbonyl machines, such as a cyclohexyl oxycarbonyl machine (especially) 3 - 20 member cycloalkyl oxycarbonyl machine; Phenyloxy carbonyl, Aryloxy carbonyl groups, such as a naphthyloxy carbonyl group (especially C6-20 aryloxy carbonyl group); aralkyloxy carbonyl groups (especially C7-21 aralkyloxy carbonyl group), such as a benzoyloxycarbonyl machine, etc. are mentioned.

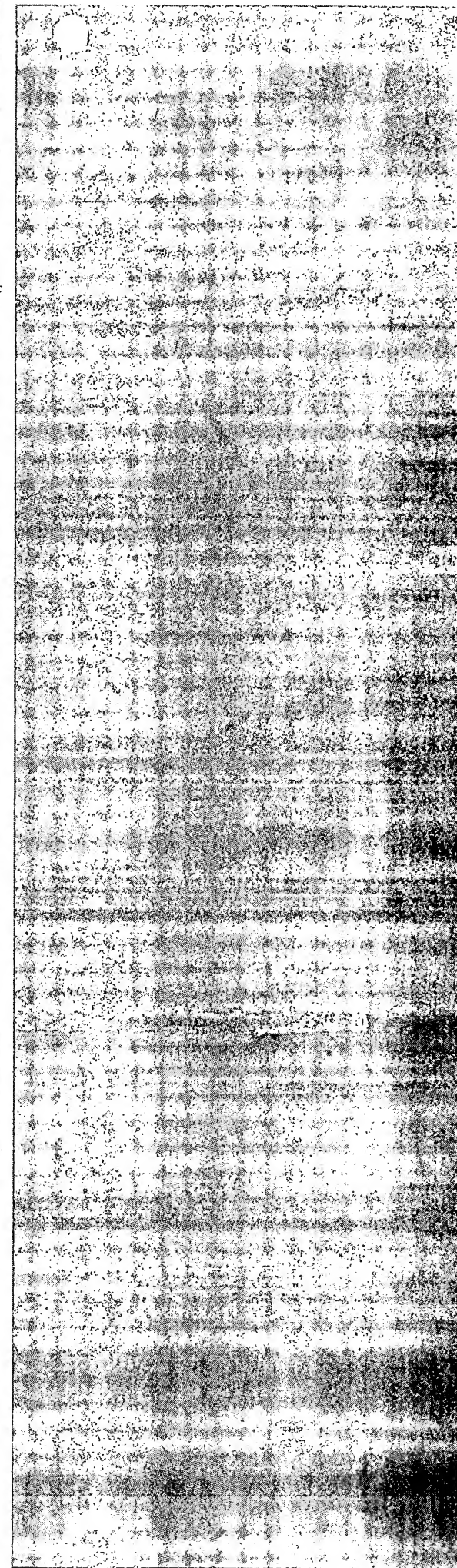
[015] As an acyl group, for example HORUMIRU, acetyl, propionyl, BUCHIRIRU, Isobutyryl, valeryl, pivaloyl, hexanoil, hepta-noil, Octanoyl, nonanoyl, decanoyl one, lauroyl one, myristoyl, C1-30 aliphatic-series acyl groups, such as palmitoyl and a stearoyl machine (especially) aliphatic series saturation, such as a C1-20 aliphatic-series acyl group, or unsaturation acyl group; -- aceto acetyl group; aromatic series acyl groups, such as alicyclic acyl group; benzoyls, such as cycloalkane carbonyl groups, such as cyclopentane carbonyl and a cyclohexane carbonyl group, and a naphthoyl machine, etc. can be illustrated.

[016] As an acyloxy group, for example Formyloxy one, acetyloxy, Propionyloxy, butyryloxy, isobutyryloxy, valeryloxy, Pivaloyloxy one, hexanoyloxy, heptanoyloxy, octanoyloxy, Nonanoyloxy, decanoyloxy, and lauroyl oxy-
* myristoyl oxy-** C1-30 aliphatic-series acyloxy groups,

such as a palmitoyl oxy-** stearyloxy-group (especially) aliphatic series saturation, such as a C1-20 aliphatic-series cyloxy group, or unsaturation acyloxy group; -- aceto cetyloxy machine; -- cyclopentane carbonyloxy -- Alicyclic cyloxy groups, such as cycloalkane carbonyloxy group, such as a cyclohexane carbonyloxy machine; aromatic series cyloxy groups, such as benzyloxy one and a naphthoyl xy-group, etc. can be illustrated.

[017] Said substituent R1, R2, R3, R4, R5, and R6 may be the same or different. Moreover, in said formula (1), among R1, R2, R3, R4, R5, and R6, at least two may combine with each other, and they may form the ring of a double bond, aromaticity, or a non-aromatic attribute. Although desirable aromaticity or especially a non-aromaticity ring may be about 6-10 membered-rings and may be heterocycle or condensation heterocycle five to 12 membered-ring, it is a hydrocarbon ring in many cases. such a ring -- for example, non-aromatic compound nature alicyclic ring (the cycloalkane ring which may have substituents, such as a cyclohexane ring, --) The cycloalkene ring which may have substituents, such as a cyclohexene ring, The aromatic ring (condensed ring is included) which may have substituents, such as non-aromatic compound nature bridging rings bridging type hydrocarbon ring which may have substituents, such as 5-norbornene ring), benzene ring, and a naphthalene ring, is contained. Said ring consists of aromatic rings in many cases. Said ring may have substituents, such as an alkyl group, a HAROARUKIRU machine, hydroxyl, an alkoxy group, a carboxyl group, a substitution oxycarbonyl machine, an acyl group, an cyloxy group, a nitro group, a cyano group, an amino group, and a halogen atom.

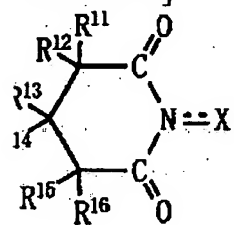
[018] [the ring of the double bond, aromaticity, or non-aromatic compound nature in which at least two combined with each other, and they were formed among said R1, R2, R3, R4, R5, R6 or R1, R2, R3, R4 R5, and R6] N-substitution annular imide machine shown in the above-mentioned formula (1) -- further 1 -- or two or more pieces may be formed. For example, when R1, R2, R3, R4, R5, or R6 is a with a carbon numbers of two or more alkyl group, said N-substitution annular imide machine may be formed including two adjoining carbon atoms which constitute this alkyl group. Moreover, when at least two combine with each



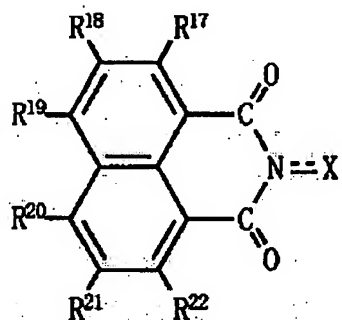
ther and they form a double bond among R1, R2, R3, R4, R5, and R6, said N-substitution annular imide machine may be formed including this double bond. Furthermore, when at least two combine with each other and they form the ring of aromaticity or non-aromatic compound nature among R1, R2, R3, R4, R5, and R6, said N-substitution annular imide machine may be formed including two adjoining carbon atoms which constitute this ring; furthermore, [the ring of the double bond, aromaticity, or non-aromatic compound nature in which at least two combined with each other, and they were formed among said R1 R2, R3, R4, R5, R6 or R1, R2, R3, R4, R5 and R6] N-substitution annular imide machine of 5 members corresponding to N-substitution annular imide machine of 6 members shown in the above-mentioned formula (1) may be formed.

[0019] The compound expressed with the following type is contained in a desirable imide system compound.

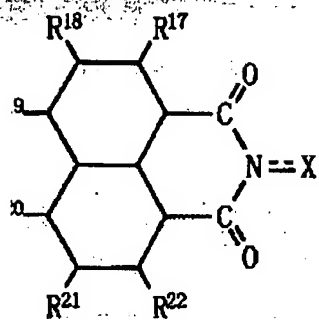
[Formula 5]



(1a)



(1b)



(1c)

Among a formula, R11-R16 are the same or different, and now a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl machine, hydroxyl, an alkoxy group, a carboxyl group, a substitution oxycarbonyl

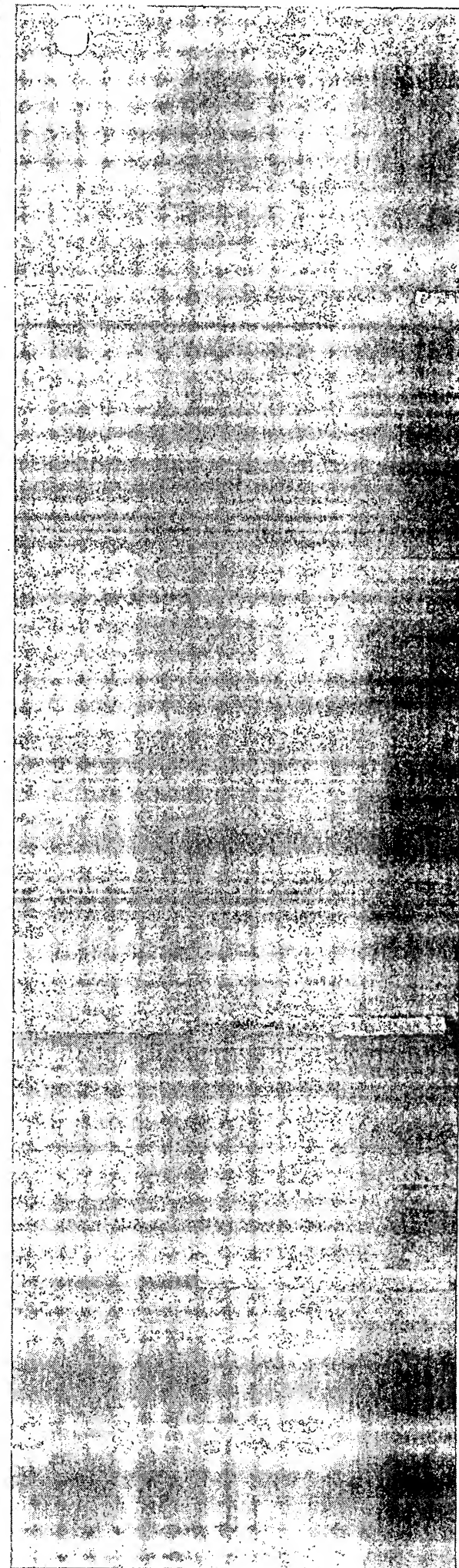
achine, an acyl group, or an acyloxy group.) R17-R22 are the same or different, and show a hydrogen atom, an alkyl group, a HAROARUKIRU machine, hydroxyl, an alkoxy group, a carboxyl group, a substitution oxycarbonyl machine, an acyl group, an acyloxy group, a nitro group, a cyano group, an amino group, and a halogen atom.

Joining groups may join together and R17-R22 may form a substitution annular imide frame of 6 members shown in formula (1b) (1c), or corresponding N-substitution annular imide frame of 5 members. X is the same as the above.

[020] The thing same as the halogen atom in substituents R1-R16, an alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl machine, hydroxyl, an alkoxy group, a carboxyl group, a substitution oxycarbonyl machine, an acyl group, and an acyloxy group as the corresponding group in said R1-R6 is illustrated.

[021] In substituents R17-R22, [an alkyl group] They are obtained by the alkyl group of said illustration, the same alkyl group, especially the with a carbon number of about one to six alkyl group, and [a HAROARUKIRU machine] a with a carbon number of about one to four of a difluoromethyl machine etc. HAROARUKIRU machine, and an alkoxy group] [the same alkoxy group as the above specially a with a carbon number of about one to four lower alkoxy group, and a substitution oxycarbonyl machine] The same substitution oxycarbonyl machines (an alkoxy carbonyl group, a cycloalkyl oxycarbonyl machine, an aryloxy carbonyl group, an aralkyloxy carbonyl group, etc.) as the above are contained. moreover, the acyl group aliphatic series saturation or an unsaturation acyl group --) same as an acyl group as the above The aceto acetyl group, an alicyclic acyl group, aromatic series acyl group Hitoshi, etc. are illustrated, and the acyloxy groups (aliphatic series saturation or an unsaturation acyloxy group, an aceto acetyloxy machine, an alicyclic acyloxy group, an aromatic series acyloxy group, etc.) same as an acyloxy group as the above etc. are illustrated. Fluoride, chlorine, and a bromine atom can be illustrated as a halogen atom. Substituents R17-R22 are usually a hydrogen atom, a with a carbon number of about one to four low-grade alkyl group, a carboxyl group, a substitution oxycarbonyl machine, a nitro group, and a halogen atom in many cases.

[022] As a typical example of a desirable imide system



compound, for example N-hydroxy glutar imide, N-hydroxy alpha, alpha-dimethyl glutar imide, N-hydroxy beta, beta-dimethyl glutar imide, N-hydroxy 1, 8-decalin dicarboxylic acid imide, N, and N'-dihydroxy 1, 8; 4, 5-decalin tetracarboxylic acid diimide, N-hydroxy 1, 8-naphthalene-dicarboxylic acid imide (N-hydroxy naphthalic acid imide), N, and N'-dihydroxy 1, 8; 4, 5-naphthalene tetracarboxylic acid diimide, etc. are mentioned.

023] Said imide system compound can make a conventional imide-ized reaction, for example, a corresponding acid anhydride and a corresponding hydroxylamine, able to react, and can be obtained by the method of imide-izing through the ring breakage and cyclization of an acid anhydride group.

024] The N-hydroxy imide compound with which specially a desirable imide system compound is guided from alicyclic polyvalent carboxylic anhydride or aromatic polyvalent carboxylic anhydride (For example, N-hydroxy glutar imide, N-hydroxy 1, 8-naphthalene-dicarboxylic acid imide, N, and N'-dihydroxy 1, 8; 4, 5-naphthalene tetracarboxylic acid diimide, etc.) etc. -- it is .

025] In a reaction, the imide system compound which has a [substitution annular imide frame expressed with a formula (I) is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. You may make said imide system compound generate within the system of reaction. You may use said imide system compound with the form supported to the carrier. As a carrier, porous carriers, such as activated carbon, a zeolite, silica, silica alumina, and a bentonite, are used in many cases. the amount of support to the carrier of said imide system compound receives a carrier 100 weight part -- for example, 0.1 - 50 weight part -- desirable -- 0.5 - 10 weight part -- it is 1 - 20 weight part grade still more referably.

026] The amount of said imide system compound used can be chosen in the large range, for example, is about 0.00001-0.4mol still more preferably 0.000001-0.5mol referably 0.0000001-1mol to 1mol of reaction components (substrate; aromatic compound).

027] [Co catalyst] In this invention, a co catalyst can also be used with said imide system compound catalyst. Metallic compounds are mentioned as a co catalyst. Rate of reaction and the selectivity of a reaction can be raised by using

together said imide system compounds and catalyst and metallic compounds.

0028] Although not limited especially as a metallic element which constitutes metallic compounds, two to periodic table 5 group's metallic element is used in many cases. In addition, boron B shall also be contained in a metallic element on these Descriptions. for example, -- as said metallic element -- a periodic table 2 group element (Mg, Ca, and Sr --) 3 group elements, such as Ba (Sc, lanthanoids, actinoids, etc.), 4 group elements (Ti, Zr, Hf, etc.), 5 group elements (V etc.), 6 group element ([Cr and]) 7 group elements (Mn etc.), such as Mo and W, 8 group element (Fe, Ru, etc.), 9 group elements (Co, Rh, etc.), 10 group elements (nickel, Pd, Pt, etc.), 11 group elements (Cu etc.), 12 group elements (Zn etc.), 13 group elements (B, Al, Ga, In, etc.), 14 group elements (Sn, Pb, etc.), 15 group elements (Sb, Bi, etc.), etc. are mentioned. A transition metal element (a periodic table 3 - 12 group element) is contained in a desirable metallic element. especially, Mn, Co, Zr, Ce, Fe, V, Mo, etc. are desirable, and Mn and Co are desirable. The valence in particular of a metallic element is not restricted, for example, is 0 - 6 value range.

0029] As metallic compounds, the simple substance of said metallic element, a hydroxide, an oxide (a multiple oxide is included), A halide (a fluoride, chlorides, a bromide, iodide), an oxo acid salt Inorganic compounds, such as (for example, nitrate, a sulphate, an orthophosphate, borate, a carbonate, etc.), salts of an isopolyacid, and a salt of a heteropolyacid; organic compounds, such as organic acid salts (for example, acetate, a propionate, a prussiate, stearate, etc.) and a complex; are mentioned. as the ligand which constitutes said complex -- OH (hydroxo) and alkoxy (methoxy --) one Acyls, such as ethoxy ** propoxy and butoxy one (acetyl, propionyl, etc.), Alkoxy carbonyl (methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, etc.), acetylacetonate, a cyclopentadienyl group, and a halogen atom (chlorine --) CO, CN and oxygen atoms, such as bromine, H₂O (AKO), the phosphorus compounds of phosphine (thoria reagent phosphine, such as triphenyl phosphine etc.), Nitrogen containing compounds, such as NH₃ (ammine), NO, NO₂ (nitroglycerine), NO₃ (nitrate), ethylenediamine, diethylenetriamine, a pyridine, and

henanthroline, etc. are mentioned.

030] As an example of metallic compounds, for example a cobalt compound is taken for an example Cobalt hydroxide, cobalt oxide, cobalt chloride, a cobalt bromide, a cobalt nitrate, Organic acid salts, such as inorganic compound; cobaltous acetate, such as cobalt sulfate and phosphoric acid Cobalt, naphthenic acid Cobalt, and stearic acid Cobalt; a cobalt compound-divalent [, such as complexes such as Cobalt acetylacetonate,] or trivalent etc. mentioned. As an example of a vanadium compound, moreover, hydroxylation vanadium, vanadium oxide, inorganic compounds, such as vanadium chloride, chlorination vanadyl, vanadium sulfate, vanadyl sulfate, and vanadium acid sodium; 2 - pentavalent vanadium compounds, etc., such as complexes, such as vanadium acetylacetonate and vanadyl acetylacetonate, are mentioned. As a compound of other metallic elements, the compound corresponding to said Cobalt or a vanadium compound etc. is illustrated. Metallic compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. If a cobalt compound and a manganese compound are combined specially, rate of reaction will improve remarkably in many cases. Moreover, it is also desirable to use combining several metallic compounds (for example, divalent metallic compounds and trivalent metallic compounds) with which valences differ.

031] 0.001-10mol of the amount of the metallic compounds used is about 0.005-3mol preferably, for example to said 1mol of imide compounds. Moreover, 0.0000001-0.1mol of the amount of the metallic compounds used is about 0.001-0.05mol preferably as opposed to 1mol of reaction components (substrate).

032] In this invention, the organic salt which consisted of multi-atom cation which contains periodic table 15 group or 16 group element which at least one organic group combined as a co catalyst, or a multi-atom anion and a counter ion can also be used. Rate of reaction and the selectivity of a reaction can be raised by using said organic salt as a co catalyst.

033] N, P, As, Sb, and Bi are contained in a periodic table 5 group element in said organic salt. O, S, Se, Te, etc. are contained in a periodic table 16 group element. As a desirable element, N, P, As, Sb, and S are mentioned and N,

, S, etc. are desirable especially.

0034] A hydrocarbon group, a substitution oxy-group, etc. which may have a substituent are contained in the organic group combined with the atom of said element. As a hydrocarbon group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, octyl, the shape of a with a carbon number of about (preferably about one to 20 carbon number) one to 30 of DESHIRU, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl, an allyl compound, etc. straight chain, or a branched-chain aliphatic hydrocarbon machine in alkyl group --) An alkenyl group and an alkynyl group; a with a carbon numbers [, such as an alicyclic hydrocarbon machine; phenyl, naphthyl, etc. with a carbon numbers /, such as cyclopentyl and cyclohexyl, / of about three to eight,] of about six to 14 aromatic hydrocarbon machine etc. is mentioned. As a substituent which the hydrocarbon group may have, for example A halogen atom, an oxo group, hydroxyl, and a substitution oxy-group (for example, an alkoxy group --) Carboxyl groups, such as an aryloxy group and an acyloxy group, a substitution oxycarbonyl machine, Substitution or a non-replaced carbamoyl group, a cyano group, a nitro group, substitution or a non-substituted amino group, alkyl groups (for example, C1-4 alkyl groups, such as methyl and an ethyl group etc.), a cycloalkyl machine, aryl groups (for example, a phenyl, a naphthyl group, etc.), a heterocyclic machine, etc. can be illustrated. with a carbon number of about one to 30 alkyl group, a with a carbon number of about six to 14 aromatic hydrocarbon machine (especially a phenyl group or a naphthyl group), etc. are contained in a desirable hydrocarbon group. An alkoxy group, an aryloxy group, an alkylalkoxy machine, etc. are contained in said substitution oxy-group.

0035] As a typical example of said organic salt, organic cationic salt, such as organic ammonium salt, an organic phosphonium salt, and an organic sulfonium salt, is mentioned. As an example of organic ammonium salt, trimethyl ammonium chloride, Tetraethyl ammonium chloride, tetrabutyl ammonium chloride, Tetra-hexyl ammonium chloride, trioctyl methylammonium chloride, triethyl phenyl ammonium chloride, tributyl (hexadecyl) ammonium chloride, The 4th class ammonium chloride, such as 11 (octadecyl) dimethylammonium chloride, And

quaternary ammonium salt which. For hydrocarbon groups combined with nitrogen atoms, such as the corresponding 4th class ammonium bromide; annular quaternary ammonium salt, such as dimethyl piperidinium chloride, hexadecyl pyridinium chloride, and methyl quinolinium chloride, etc. is mentioned. moreover, as an example of an organic phosphonium salt Tetramethylphosphonium chloride, tetrabutyl phosphonium chloride, The 4th class phosphonium salt which four hydrocarbon groups combined with phosphorus atoms, such as the 4th class phosphonium chloride, such as tributyl (hexadecyl) phosphonium chloride and triethyl phenyl phosphonium chloride, and the corresponding 4th class phosphonium bromide, is mentioned. As an example of an organic sulfonium salt, the sulfonium salt which three hydrocarbon groups combined with sulfur atoms, such as triethyl sulfonium IOJIDO and triethyl diphenyl sulfonium IOJIDO, is mentioned.

[036] To said organic salt, moreover, methanesulfonic acid chloride, an ethane-sulfonic-acid salt, Alkyl sulfonate, such as octane sulfonate and dodecane sulfonate ; A benzenesulfonic acid salt, (For example, C6-18 alkyl sulfonate) A p-toluenesulfonic acid salt, naphthalene sulfonate, a DESHIRU benzenesulfonic acid salt, Aryl sulfonate (for example, C6-18 alkyl aryl sulfonate); sulfonic acid type ion-exchange resin which may be replaced by alkyl groups, such as the dodecylbenzenesulfonic acid salt, (ion exchanger); phosphonic acid type ion-exchange resin (ion exchanger) etc. is contained.

[037] About 0.001-0.1mol of the amount of the organic salt used is about 0.005-0.08mol preferably, for example to said mol of imide system compounds.

[038] In this invention, strong acid (for example, compound below electric dissociation exponent 2 (25 degrees C)) can also be used as a co catalyst. Hydrogen halide, halide acid, sulfuric acid, a heteropolyacid, etc. are contained in desirable strong acid, for-example. The amount of the strong acid used is about 0.001-3mol as opposed to said 1mol of imide system compounds.

[039] In this invention, the compound which has further the carbonyl group which the electron withdrawing group combined as a co catalyst can also be used. As a typical example of the compound which has the carbonyl group which the electron withdrawing group combined,

hexafluoroacetone, a trifluoroacetic acid, pentafluoro phenyl ketone, pentafluoro phenyl ketone, benzoic acid, etc. are mentioned. The amount of this compound used is about 0.001-3mol as opposed to 1mol of reaction components (substrate).

[040] Moreover, you may make a radical generator and a radical reaction accelerator exist in a system in this invention as such an ingredient -- halogen (chlorine, bromine, etc.) and peroxy acid (peracetic acid --) superoxide, such as m-chloro perbenzoic acid hydroperoxides, such as hydrogen peroxide and tert butylhydroperoxide (TBHP) etc.), Aldehyde (aldehyde corresponding to the aromatic carboxylic acid or the aromatic-carboxylic-acid anhydride which is the purpose compound etc.), such as nitric acid, nitrous acid or those salts, nitrogen peroxide, and benzaldehyde, etc. is mentioned. A reaction may be promoted if these ingredients are made to exist in a system. The amount of said ingredient used is about 0.001-3mol as opposed to said 1mol of imide system compounds.

[041] [Aromatic compound which an alkyl group or its low following oxidized group has combined with the ring] In this invention, the aromatic compound which an alkyl group or its low following oxidized group has combined with the ring is used as a reaction component (substrate). The number of the alkyl group combined with the ring or its low following oxidized groups is a 1-6-piece (preferably 1-4 pieces) grade in total. This aromatic compound is independent or is used with two or more sorts of mixtures.

[042] In said ring, benzene ring, a naphthalene ring, an indenyl ring, a phenanthrene ring, Aromatic series rings, such as an anthracene ring and a pyrene ring; A furan ring, a thiophene ring, A pyrrole ring, a pyrazole ring, an imidazole ring, a tetrazole ring, an oxazole ring, An isoxazole ring, an isothiazole ring, a thiazole ring, a pyridine ring, 4-oxo-1, a 4-dihydropyridine ring, 2-oxo-1, a 2-dihydropyridine ring, A pyridazine ring, a pyrimidine ring, a triazine ring, a quinolinic ring, a 4-oxo-4H-Pyran ring, A 2-oxo-2H-Pyran ring, a benzofuran ring, the Indole ring, an indazole ring, The aromaticity heterocycle which has at least one sort of hetero atoms chosen from oxygen atoms, such as benzotriazole ring, a quinazoline ring, a phthalazine ring, 1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-4-one ring, an acridine ring, a phenazine ring,

and a chromone ring, the sulfur atom, and the nitrogen atom
ne to about three is mentioned. Substituents various in the
range in which these aromaticity rings do not check a
reaction. You may have (for example, a carboxyl group, a
halogen atom, hydroxyl, an alkoxy group, an acyloxy group,
substitution oxycarbonyl machine, substitution or a non-
substituted amino group, a nitro group, etc.), and the
aromaticity ring or the non-aromaticity ring may condense.

[0043] As an alkyl group combined with said ring, for
example Methyl, ethyl, The 1st class or the 2nd class alkyl
groups, such as propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, s-butyl,
pentyl, isopentyl, hexyl, iso hexyl, heptyl, octyl, 2-
thylhexyl, and a decyl group, are mentioned. Also in these,
C1-3 alkyl groups, such as C1-4 alkyl group especially a
methyl group, an ethyl group, and an isopropyl group, are
desirable.

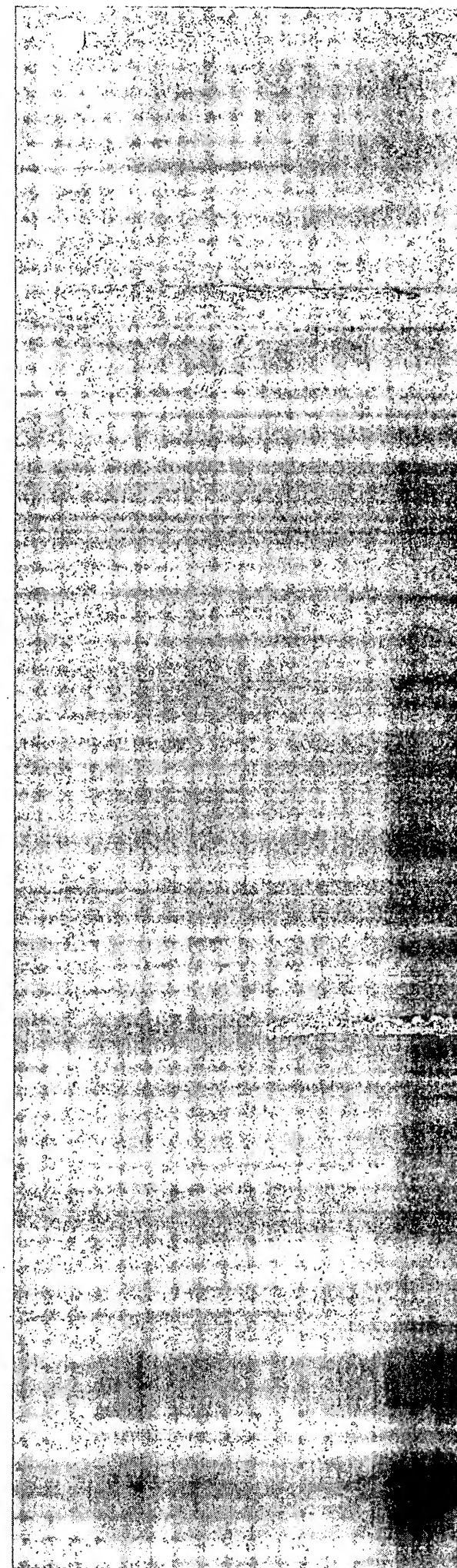
[0044] The alkyl group which the low following oxidized
group of said alkyl group means the oxidized group of the
group next to which the carbon atom of the 1st place has not
oxidized on a carboxyl group or its equivalent object, for
example, has a hydroxyalkyl machine, a formyl group, a
HORUMIRU alkyl group, and an oxo group is contained.

[0045] As said hydroxyalkyl machine, hydroxymethyl, 1-
hydroxyethyl, 2-hydroxyethyl, 1-hydroxypropyl, a 1-
hydroxy 1-methylethyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl,
1-hydroxy butyl group, etc. are mentioned, for example.
As a HORUMIRU alkyl group, HORUMIRU methyl, 1-
HORUMIRU ethyl, 2-HORUMIRU ethyl, 1-HORUMIRU
propyl group, etc. are mentioned, for example. As an alkyl
group which has an oxo group, aliphatic series acyl groups,
such as acetyl, a propionyl, BUCHIRIRU, PENTA noil, and
hexa noil machine, etc. are mentioned, for example. Also
in these, the low following oxidized group corresponding to
C1-4 alkyl group (especially C1-3 alkyl group) is desirable.

[0046] Said alkyl group and its low following oxidized
group may have various kinds of substituents in the range
which does not check a reaction.

[0047] As a typical example of the aromatic compound
which an alkyl group or its low following oxidized group
is combined with the ring. For example, toluene,
ethylbenzene, isopropylbenzene (cumene), n-propyl
benzene, o-cresol, m-cresol, p-cresol, Ortho toluylic acid (2-
methyl benzoic acid), meta toluylic acid (3-methyl benzoic

cid), Para toluylic acid (4-methyl benzoic acid), 4-chloro 1-methylbenzene, 2-methoxy 1-methylbenzene, 3-methoxy 1-methylbenzene, 4-methoxy 1-methylbenzene, 4-ethoxy 1-methylbenzene, 4-isopropoxy 1-methylbenzene, 2-acetoxy 1-methylbenzene, 3-acetoxy 1-methylbenzene, 4-acetoxy 1-methylbenzene, 4-propionyloxy 1-methylbenzene, 4-ethoxycarbonyl 1-methylbenzene, 4-amino 1-methylbenzene, 4-dimethylamino 1-methylbenzene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, methyl anthracene, benzyl alcohol, 1-hydroxy ethylbenzene, benzaldehyde, acetophenone, propiophenone, o-carboxy benzaldehyde, m-carboxy benzaldehyde, p-carboxy benzaldehyde, ortho-hydroxybenzaldehyde, m-hydroxy benzaldehyde, p-hydroxy benzaldehyde, Ortho hydroxybenzyl alcohol, m-hydroxybenzyl alcohol, p-hydroxybenzyl alcohol, 2-methylfuran, 3-methyl furan, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2-methylpyridine (alpha-picoline), 3-methylpyridine (beta-picoline), 4-methylpyridine (gamma-picoline), 2-ethyl pyridine, 3-ethyl pyridine, 4-ethyl pyridine, 3-isopropyl pyridine, 4-methylindole, 5-methylindole, 7-methylindole, Non-replaced [2-methylquinolinic, a 3-methyl 4-pyron, N-substitution, or]-3-methyl 4-pyridone, The compound which an alkyl group or one low following oxidized group has combined with rings, such as 2-chloro 4-methylpyridine; O-xylene, Meta xylene, para xylene, 1-ethyl 4-methylbenzene, 1-ethyl 3-methylbenzene, diisopropylbenzene, xylenol (for example) , 3-xylenol, 2, 4-xylenol, 3, 5-xylenol, etc., Timor (6-isopropyl m-cresol), methyl benzaldehyde (torr aldehyde), dimethyl benzoic acid (for example, 2, 3-dimethyl benzoic acid, 2, and 4-dimethyl benzoic acid --) 4 and 5-dimethyl phthalic acid, such as 3 and 5-dimethyl benzoic acid, 4, 6-dimethyl isophthalic acid, 2, 5-dimethyl terephthalic acid, 3, and 5, 6-tetra-chloro 1, 2-dimethylbenzene, 3, 4, 5, 6-tetrabromo 1, 2-dimethylbenzene, 2, 3-dimethylnitrobenzene, 1, 5-dimethylnaphthalene, 2, 5-dimethylnaphthalene, diisopropyl naphthalene, Dimethyl anthracene, 4, and 4'-dimethyl biphenyl, 2, 3-dimethyl pyridine (2, 3-lutidine), 2, 4-dimethyl pyridine (2, 4-lutidine), 2, 5-dimethyl pyridine (2, 5-lutidine), 3, 5-dimethyl pyridine (3, 5-lutidine), 2, 6-dimethyl pyridine (2, 6-lutidine), 2-ethyl 4-methylpyridine, 3, a 5-dimethyl 4-



iron, Compound; 1 which an alkyl group or its two low following oxidized groups have combined with rings, such as non-replaced [N-substitution or]-3 and 5-dimethyl 4-pyridone, 2, 3-trimethyl benzene, 1, 2, 4-trimethyl benzene (pseudocumene), 1 and 3, 5-trimethyl benzene (mesitylene), 1, 2, 3, 5-tetramethyl benzene, 1, 2 and 3, 4-tetramethyl benzene, 1, 2, 4, 5-tetramethyl benzene (durene), 1, 2, 3, 4 and 5, 6-hexamethyl benzene, A dimethylbenzyl alcohol, dimethyl benzaldehyde, 2 and 4, 5-trimethyl benzoic acid, the compound which an alkyl group or its three or more low following oxidized groups have combined with rings, such as trimethyl anthracene, 2 and 3, a 4-trimethyl pyridine, 2 and 3, a 5-trimethyl pyridine, 2 and 3, a 6-trimethyl pyridine, 2 and 4, and a 6-trimethyl pyridine, is mentioned.

[0048] According to the manufacturing method of this invention, the alkyl group combined with the ring or its low following oxidized group oxidizes efficiently, it is changed into a carboxyl group, and corresponding aromatic carboxylic acid (monocarboxylic acid or polycarboxylic acid) generates. For example, toluene, ethylbenzene, isopropylbenzene, benzaldehyde, From these mixtures to benzoic acid; Para xylene, p-isopropyl toluene, p-isopropylbenzene, p-torr aldehyde, para toluylic acid, from p-carboxy benzaldehyde and these mixtures to terephthalic acid; Meta xylene, From m-torr aldehyde, m-carboxy benzaldehyde, and these mixtures to isophthalic acid; Pseudocumene, From these mixtures to dimethyl benzaldehyde, dimethyl benzoic acid, and trimellitic acid; Durene, From trimethyl benzaldehyde, trimethyl benzoic acid, and these mixtures, 3-quinolinic carboxylic acid is obtained with a respectively sufficient yield from pyromellitic acid; 3-methyl quinolinic etc. Nicotinic acid is obtained from beta-picoline.

[0049] Since this invention oxidizes those substituents efficiently even when it has two or more alkyl groups or its low following oxidized groups in a ring, it is advantageous to manufacture of aromatic polycarboxylic acids.

[0050] [Oxygen] As oxygen, you may use any of molecular oxygen and oxygen of a nascent state. Molecular oxygen in particular may not be restricted, but may use pure oxygen, and may use oxygen, air, and dilution air which were diluted with inert gas, such as nitrogen, helium, argon, and carbon

oxide. You may generate oxygen within a system. Although the amount of the oxygen used changes also with kinds of substrate, it is usually about 2-50mol still more preferably 1-100mol preferably 0.5mol or more (for example, 1mol or more) to 1mol of substrates. Oxygen of a superfluous mole is used to a substrate in many cases.

[0051] [Reaction] A reaction is performed under existence of a solvent or nonexistence. As a solvent, for example, aromatic hydrocarbon; dichloromethanes, such as benzene, halogenated hydrocarbon; t-butanols, such as chloroform, 1,1-dichloroethane, and dichlorobenzene, Alcohols, such as t-methyl alcohol; Nitrile; acetic acid, such as acetonitrile and benzonitrile; Organic acids, such as a propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, and hexanoic acid; amide, such as formamide, acetamide, dimethylformamide (DMF), and dimethylacetamide, can be illustrated, and these solvents may be mixed and used. Also in the above-mentioned solvent, protonic organic solvents and nitrile, such as an organic acid, etc. are desirable. Especially desirable solvents are lower fatty acid, such as acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, and isobutyric acid. In addition, the aromatic carboxylic acid which is a resultant also functions as a reactional solvent.

[0052] In the method of this invention, it reacts at the temperature of 120 degrees C or more (for example, about 20-220 degrees C). When reaction temperature is less than 20 degrees C, rate of reaction is remarkably slow and aromatic carboxylic acid cannot be manufactured efficiently. Reaction temperature is 140 degrees C or more (for example, about 140-210 degrees C) preferably.

[0053] Reaction pressure may be any under ordinary pressure and pressurization. reaction pressure -- ordinary pressure (0.1MPa) - about 10 MPa may be more than it, although it is about 1MPa-8MPa preferably. A reaction can be performed by the conventional methods, such as a batch cycle, a half-batch cycle, and a continuous system, under existence of oxygen or circulation of oxygen.

[0054] The resultant can carry out separation refinement after the end of a reaction by the separation means which combined separation means, such as filtration, concentration, distillation, extraction, crystallization, recrystallization, adsorption, and column chromatography, and these, for example.

0055] The aromatic carboxylic acid obtained by the manufacture method of this invention can be used as the raw material of polyamide (nylon) or polyester, an intermediate material of a fine chemical, etc.

0056] Effect of the Invention] Aromatic carboxylic acid can be manufactured efficiently, without using special reaction equipment, since it is not necessary to use a strong corrosive agent according to this invention. Especially this invention is advantageous to manufacture of aromatic polycarboxylic acids. Moreover, aromatic carboxylic acid can be manufactured, maintaining the activity of an imide system compound catalyst for a long period of time.

0057] Example] Hereafter, although this invention is explained in detail based on a working example, this invention is not limited by these working examples.

0058] To 500ml of autoclave made from titanium equipped with working example 1 agitator, they are 12.00g of para xylene, 107.03g of acetic acid, N-hydroxy 1, and 8-naphthalene-dicarboxylic-acid imide (N-hydroxy naphthalic acid imide) 0.962g (as opposed to para xylene). 0.112g of mol % and cobaltous acetate 4 hydrates and 0.277g of manganese acetate 4 hydrates were taught. The inside of autoclave was pressurized by oxygen 3MPa (gage pressure) and nitrogen 2MPa (gage pressure), and was attached to the heated oil bath, and reaction temperature was kept at 150 degrees C, and was agitated for 4 hours. After the end of a reaction, autoclave was attached to cold water and quenched. When the high speed liquid chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of para xylene is 100%, and terephthalic acid was generating it with the yield of 83%.

0059] To 500ml of autoclave made from titanium equipped with working example 2 agitator, they are 12.00g of para xylene, 107.03g of acetic acid, N-hydroxy 1, and 8-naphthalene-dicarboxylic-acid imide 0.241g (it is 0.5mol % to para xylene), 0.112g of cobaltous acetate 4 hydrates and 0.277g of manganese acetate 4 hydrates were taught. The inside of autoclave was pressurized by oxygen 2MPa (gage pressure) and nitrogen 2MPa (gage pressure), and was attached to the heated oil bath, and reaction temperature was kept at 150 degrees C, and was agitated for 1 hour.

autoclave was attached to cold water and quenched. Furthermore, 0.241g of N-hydroxy 1 and 8-naphthalene-dicarboxylic-acid imide was added, it pressurized by oxygen MPa (gage pressure) and nitrogen 2MPa (gage pressure), and attached to the heated oil bath, and reaction temperature was kept at 150 degrees C, and was agitated for 1 hour. Autoclave was attached to cold water and quenched. The same operation (addition and the reaction of a catalyst) was repeated twice [further]. When the high speed liquid chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of para xylene is 100%, and terephthalic acid was generating it with the yield of 88%.

0060] To 500ml of autoclave made from titanium equipped with working example 3 agitator, they are 15.36g of para toluylic acid, 104.0g of acetic acid, N-hydroxy 1, and 8-naphthalene-dicarboxylic-acid imide 0.239g (it is 1mol % to para toluylic acid), 0.112g of cobaltous acetate 4 hydrates and 0.277g of manganese acetate 4 hydrates were taught. The inside of autoclave was pressurized by oxygen 2MPa (gage pressure) and nitrogen 2MPa (gage pressure), and was attached to the heated oil bath, and reaction temperature was kept at 150 degrees C, and was agitated for 1 hour. After the end of a reaction, autoclave was attached to cold water and quenched. When the high speed liquid chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of para toluylic acid is 1%, and terephthalic acid was generating it with the yield of 77%.

0061] The same operation as a working example 3 was performed except working example 4 reaction temperature having been 170 degrees C. When the high speed liquid chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of para toluylic acid is 82%, and terephthalic acid was generating it with the yield of 78%.

0062] The same operation as a working example 4 was performed instead of working example 5 N-hydroxy 1 and 8-naphthalene-dicarboxylic-acid imide except having used N and N'-dihydroxy 1, 8; 4, and 0.168g (it being 0.5mol % to para toluylic acid) of 5-naphthalene tetracarboxylic acid diimide. When the high speed liquid chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of para toluylic acid is 6%, and terephthalic acid was generating it with the yield of 83%.

0063] The same operation as a working example 5 was

performed except working example 6 reaction temperature having been 190 degrees C. When the high speed liquid chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of para toluylic acid is 84%, and terephthalic acid was generating it with the yield of 80%.

[0064] They are beta-picoline 80.00g, 311.3g of acetic acid, 4-hydroxy 1, and 8-naphthalene-dicarboxylic-acid imide 1.496g (it is 3mol-% to beta-picoline) to the autoclave made from titanium of 1L equipped with working example 7 agitator, a condenser tube, mass flow, and a pressure regulator, 1.070g of cobaltous acetate 4 hydrates and 1.053g of manganese acetate 4 hydrates were taught. It reacted on 0.1MPa (gage pressure) and conditions with a temperature of 40 degrees C for 3 hours, circulating air. When gas chromatography analyzed the resultant, the invert ratio of beta-picoline is 51% and nicotinic acid was generating it with the yield of 45%.

[translation done.]

Report Mistranslation

Japanese (whole document in PDF)